



TITLE:

イオウ,窒素を含む長鎖化合物および異節環化合物に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

亀山, 栄一

CITATION:

亀山, 栄一. イオウ,窒素を含む長鎖化合物および異節環化合物に関する研究. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213344>

RIGHT:

氏 名	亀 山 榮 一
	かめ やま えい いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 347 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	イオウ、窒素を含む長鎖化合物および異節環化合物に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はイオウ、窒素を含む長鎖化合物および異節環化合物に関する研究と題し、2編、11章からなっている。第1編は合成に関する研究であり、第2編は著者の合成した多くの化合物の界面活性剤としての性質と化学構造との関係についての研究である。

まず、第1編、第1章においては長鎖アルキルカルボキシメチルスルホキシドを合成し、このものは界面活性剤としては優れた特長は有していないが、このものの熱分解を研究し、その熱分解生成物としてビス・チオアルコキシ酢酸、ビス・チオアルコキシメタンを認め、その生成機構を明らかにしている。

第2章においては今までに系統的研究の行なわれていないアミンイミド系界面活性剤について始めて系統的な合成とそれらの性質との研究を行なったものであって、考え得るすべての合成法で、種々のアルキル長鎖のアミンイミドを数多く合成した結末が詳細に示されている。それらについて界面活性剤の性質を検討すると共に、示差熱分析によってアミンイミドがアルキルイソシアナートと3級アミンとに熱分解を起す温度を求めている。

第3章は長鎖アルキルグリシジル4級アンモニウム塩の合成と、それらの加溶媒反応に関する研究であって、それらのオキシラン基の塩基接触加アルコール反応を反応速度論的に研究し、第4級アンモニウム塩基の影響を受けて、単独エポキシ基のアルコールとの反応の場合よりも40~200倍大きい速度でアルコールとの反応が起る事実を認めている。

第4章はエピクロロヒドリンならびにアルキルグリシジルーエーテルに長鎖アルキルメルカプタンを反応させて、数多くのグリセリルチオエーテル類を合成し、もう一つの残存しているヒドロキシル基に酸化エチレンを付加重合させ、新種の二鎖疎水性基型の非イオン表面活性剤を合成した結果を述べ、これが極めて優れた界面活性的特長を有することを認めている。

第5章はチオエピクロロヒドリンならびにチオグリシジルーエーテルのチラン環の開環反応を詳細に研究し、従来あまり研究されていなかったこの種の開環反応の配向について新しい知見を得ると共に、塩酸に

よるチラン環の開環反応生成物を酸化してスルホクロリドに誘導し、そのスルホクロリド基ならびに同時に分子中に生成しているクロルをいろいろの原子団で置換し、あるいは脱塩酸処理によって不飽和結合を生成させ、この系の数多くの新化合物を合成している。また、このようにして合成された数種の化合物が界面活性剤としての特長を有することを認めている。

第2編は以上第1編で著者が合成した数多くの新しい、イオウ、窒素を含む長鎖アルキルおよび異節環化合物の界面活性剤としての性質、特にその化学構造と界面化学的性質との関係について研究をしたものである。

第1章では親水基としてスルホキシド基を有する界面活性剤、第2章ではアミンイミド基を親水基とする界面活性剤、第3、4および5章ではエーテル結合、チオエーテル結合を有する二鎖疎水性基を有するアニオン性、非イオン表面活性剤について、その水溶液の表面張力、cmc、起泡性、浸透力などをいろいろの濃度について測定し、さらに単分子層膜の研究による吸着分子の占有面積を求め、また、2、3の水不溶性液体の可溶化現象について詳細な研究を行なっている。その結果長鎖チオアルコキシ基あるいはアルコキシ基を分子中に2ヶ有する二鎖疎水性基型の非イオン界面活性剤が低濃度においても水の表面張力を20ダイン/cmにまで低下させる極めて優れた界面活性剤の特長を有することを認め、同時にそれらの可溶化力、浸透力も従来既知の界面活性剤に比して一段と優れていることを見出している。

第6章ではアミンイミド系界面活性剤およびグリシジル基を有する4級アンモニウム塩型の界面活性剤の被処理繊維に対する化学反応について研究している。アミンイミド系界面活性剤を木綿繊維に吸収させて、その繊維をさきに示差熱分析で求めた分解温度まで加熱すると、アミンイミドの熱分解によって生成した長鎖アルキルイソシアナートがセルローズに化学反応を起こして結合し、耐久性のある撓水柔軟効果が得られること、また、グリシジル基を有するカチオン界面活性剤についても同じく木綿繊維に吸着された状態から化学結合が生成して同じ効果が達せられることを認めている。後者においては木綿繊維に化学結合したカチオン性窒素を定量すると共に、この処理によって木綿繊維の酸性染料、直接染料の染色性が向上する結果の得られることも認めている。

論文審査の結果の要旨

界面活性剤は合成洗剤、繊維加工処理剤を始めとし、いろいろの分野に実用されている實際上重要な化合物であるが、すでに過去において多くの研究が蓄積されていて、合成化学的に新しい種類を創製すること、特に従来の製品より優れた特長を有する新種を作り出すことはむづかしい現状にある。本論文はこの分野にかなり進んだ研究を行ない、新しい成果を修めたものであって、2編からなり、第1編では多くの新しい種類の界面活性剤を合成し、第2編では著者の合成した多くの界面活性剤について、その化学構造と界面活性の性質の関連について詳細なる研究を行ない、著者の合成した化合物の数種のものが、従来のものより優れた界面活性を有し、また新しい分野に実用し得ることを認めている。

まず、合成的には従来あまり系統的研究のなかったアミンイミド系界面活性剤をアルキル基の位置、鎖長を変化させつつ、考え得るすべての合成法で合成し、またエピクロルヒドリン、チオエピクロルヒドリンに長鎖アルキルのアルコールおよびメルカプタンを反応させ、その生成物のヒドロキシル基に酸化エチ

レンを付加重合させた二鎖疎水性基型界面活性剤を合成する一方、チオエピクロルヒドリンについてはそのチラン環の化学反応的開環配向について従来研究の乏しかった分野に新しい知見を加えている。さらに長鎖アルキルグリシジル4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤を数種合成している。

第2編の合成品の界面活性剤としての性質の研究においては著者の合成した長鎖アルコキシ基、あるいは長鎖チオアルコキシ基を同一分子中に2ヶ有する二鎖疎水性基型非イオン界面活性剤が特に優れた界面活性剤を有して水の表面張力を20ダイン/cmまで低下させること、またその可溶化力、浸透力も従来の界面活性剤よりも一段と優れていることを認めている。

また、アミンイミド系界面活性剤を繊維に吸収せしめたままその分解温度まで加熱することによって、アミンイミドの分解によって生じたイソシアナートが繊維に化学結合をおこし耐久性の撓水柔軟効果が繊維に与えられること、ならびに長鎖アルキルグリシジル系4級アンモニウム塩についても同様の改質的効果が繊維に与えられるなどの新しい実用面の開拓にも成功している。

以上要するに本論文は数多くの新種の界面活性剤の合成を行ない、その合成過程においても合成化学的に新しい知見を得、さらに著者の合成した新種化合物の数種のもが界面活性剤として従来既知のものに比して一段と優れた性能を有することを見出し、さらに一、二の新実用面を開拓したものであって、学術上ならびに實際上貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。